

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43409

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N	47/44	8930-4H		
	25/10	6742-4H		
	25/34	6742-4H		
	33/02	8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-285355	(71)出願人	591122381 ニチリン化学工業株式会社 兵庫県伊丹市千僧 4 丁目320番地
(22)出願日	平成 3 年(1991) 8 月 7 日	(72)発明者	森田 哲郎 兵庫県伊丹市船原 2 丁目 6-11三輪ハイム 2 D

(54)【発明の名称】 抗菌性シート

(57)【要約】

【目的】 優れた抗菌性を持つシートで、清掃用品、医療用品、建材用品等に使用可能とする。

【構成】 カルボキシメチルセルロース第4級アンモニウム塩又は、カルボキシメチルセルロースクロルヘキシジン塩をシートに含有させる抗菌材料に使用することで、抗菌成分である第4級アンモニウム、クロルヘキシジンのシートへの固定化が強まり、水濡れなどを繰り返しても抗菌成分が溶出せず、効果が持続するようになる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシメチルセルロース第4級アンモニウム塩又は、カルボキシメチルセルロースクロルヘキシジン塩のうち少なくとも一種類を含有してなるシート。

【請求項2】 カルボキシメチルセルロース第4級アンモニウム塩、カルボキシメチルセルロースクロルヘキシジン塩の置換度が0.05～1.50の範囲であり、水不溶性であることを特徴とする請求項1のシート。

【請求項3】 カルボキシメチルセルロース第4級アンモニウム塩が第4級アンモニウムの単一塩又は、第4級アンモニウム以外の塩との混合塩であることを特徴とする請求項1のシート。

【請求項4】 カルボキシメチルセルロースクロルヘキシジン塩がクロルヘキシジンの単一塩又は、クロルヘキシジン以外の塩との混合塩であることを特徴とする請求項1のシート。

【請求項5】 カルボキシメチルセルロース第4級アンモニウム塩の第4級アンモニウムがベンザルコニウム、ベンゼトニウム、ドデシルトリメチルアンモニウムである

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性を持ち清綿用品、医療用品、建材用品等に使用可能なシートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の抗菌性シートには抗菌性を保持させる目的でシートに抗菌剤を含浸、担持させたもの、シート表面に抗菌剤をコーティングしたもの、抗菌性繊維を内添して抄造したものがある。しかし、抗菌剤を単に含浸させただけのシートは抗菌剤がシートに強く固定化されておらず、水濡れなどを繰り返すと抗菌剤が溶出して効果が減少する。また、表面に抗菌剤をコーティングしたシートは、コーティング時のバインダーにより抗菌剤が被覆され、機能を十分発揮できない場合がある。抗菌性繊維を内添したシートは比較的優れた効果を期待できるが、シート全体に均一に抗菌性を発揮させようとすると高価な抗菌性繊維を大量に内添させる必要があり、あまり実用的とはいえない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来欠点を解消し、実用的で優れた抗菌性を持つシートを提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するための手段として、カルボキシメチルセルロース第4級アンモニウム塩（以後、CMC第4級アンモニウム塩と略記する。）、カルボキシメチルセルロースクロルヘキシジン塩（以後、CMCクロルヘキシジン塩と略

記する。）を含有したシートが優れた抗菌性を持ち、水濡れなどを繰り返しても抗菌剤が溶出せず、効果が持続することを見出し本発明に至ったのである。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用するCMC第4級アンモニウム塩は、カルボキシメチル基が部分的または完全に抗菌成分である第4級アンモニウムで中和されたものであり、第4級アンモニウムで中和されていないカルボキシメチル基はクロルヘキシジン塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、などいかなる塩の形態であっても良い。又、CMCクロルヘキシジン塩は、カルボキシメチル基が部分的又は完全に抗菌成分であるクロルヘキシジンで中和されたものであり、クロルヘキシジンで中和されていないカルボキシメチル基は第4級アンモニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、などいかなる塩の形態であっても良い。抗菌成分である第4級アンモニウムには殺菌性を持つすべてのものが使用可能であり、特にベンザルコニウム、ベンゼトニウム、ドデシルトリメチルアンモニウムなどの塩類が好ましい。

【0006】置換度は0.05～1.50の範囲が良く、これより低いと抗菌成分である第4級アンモニウムおよびクロルヘキシジンの含有量が少なくなり抗菌効果が減少する。これより高いと親水性が強まり水濡れなどでシートから溶解溶出し、又、シート製造を一般的な湿式抄造方法で行なう場合、抄造時に溶出し歩留まりが非常に低下するので、水不溶性にするためには置換度は1.50以下が良い。原料CMCは特に限定されるものでなく一般に市販されているもので良いが、シートに効率的に含有させることを考えると、微細状の形態を保持しているものが好ましい。

【0007】CMC第4級アンモニウム塩およびCMCクロルヘキシジン塩の製造方法は特に限定されるものでなく、CMCのカルボキシメチル基を直接塩化ベンザルコニウムなどの第4級アンモニウム塩又は、グルコン酸クロルヘキシジンなどで中和する方法、カルボキシメチル基を一旦別の塩、例えばナトリウム、カルシウム塩などに中和した後、塩化ベンザルコニウムなどの第4級アンモニウム塩又は、グルコン酸クロルヘキシジンなどで再置換する方法がある。

【0008】CMC第4級アンモニウム塩又は、CMCクロルヘキシジン塩含有シートの製造方法は次の二通りが考えられる。一つはあらかじめ製造しておいたCMC第4級アンモニウム塩又は、CMCクロルヘキシジン塩と繊維材料を混合シート化する方法、もう一つは通常のCMCを含有したシートに塩化ベンザルコニウムなどの第4級アンモニウム塩又は、グルコン酸クロルヘキシジンなどを含浸させ、カルボキシメチル基を中和し結果的にCMC第4級アンモニウム塩又は、CMCクロルヘキシジン塩の形でシートに含有させる方法である。シートの製造方法は従来公知の方法を用いればよく、一般的に

は湿式抄造法が適当である。

【0009】シートを構成する繊維材料は特に限定するものでなく、木材パルプ、非木材パルプ、レーヨン繊維、合成繊維、炭素繊維などから使用目的により適切な材料を選定するとよい。

【0010】CMC第4級アンモニウム塩又は、CMCクロルヘキシジン塩と繊維材料の配合割合は特に限定されるものではなく、使用目的やCMC第4級アンモニウム塩又は、CMCクロルヘキシジン塩中の抗菌成分の含有率によって決めると良いが通常0.5：99.5重量比以上なら効果がある。

【0011】

【作用】本発明で重要な点は、CMC第4級アンモニウム塩又は、CMCクロルヘキシジン塩を抗菌材料としてシート中に含有させる点である。例えば、単に抗菌剤を含浸させたシートでは水濡れを繰り返すと抗菌剤が溶出し効果が減少するが、CMC第4級アンモニウム塩又は、CMCクロルヘキシジン塩を含有したシートは抗菌成分が、それ自体繊維状でシートを構成しているCMCに強く結合されているため溶出せず効果が持続するので\*20

\*ある。又、本発明の塩はセルロース材料であるため湿式抄造方法にてシート化する場合、通常の叩解、解砕工程で容易にフィブリル化されシート全体に均一に内添出来るので、少量の配合割合でも大きな効果が期待できる。

【0012】

【実施例】以下、実施例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0013】

【実施例1】DS0.40の繊維状湿潤CMC（含水率75%）を当量の炭酸ナトリウムにて中和し、得られたCMCナトリウム塩に所定量の塩化ベンザルコニウムを加え、CMCベンザルコニウム塩（ナトリウム塩との混合塩）を得た。このCMCベンザルコニウム塩（窒素含有量  $7.9 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ ）および、パルプを所定の割合で混抄して坪量50gの紙を得た。この紙に培地用寒天溶液を浸透させ雑菌を懸濁させた液を加えた後、40℃恒温槽に入れ菌を培養し繁殖状態を観察した。これらの結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

混抄割合 (%)		コロニーの発生状況
CMCベンザルコニウム	パルプ	
0	100	多数発生
1	99	2個発生
5	95	未発生
10	90	未発生
25	75	未発生

【0015】

【表2】

【実施例2】実施例1のCMCベンザルコニウム塩5gを100mlのイオン交換水で所定回数洗浄した後、100mlのメタノールにて水を置換し、100℃で3時間乾燥する。このようにして処理したCMCベンザルコニウム塩の窒素含有量をケールダール法にて測定し、窒素の減量を調べた。これらの結果を表2に示す。

【0016】

5

洗浄回数	窒素含有量 (ppm/g)
0	$7.90 \times 10^{-4}$
4	$7.78 \times 10^{-4}$
7	$7.80 \times 10^{-4}$
10	$7.84 \times 10^{-4}$

【0017】

【実施例3及び比較例1】実施例1と同様に製造して得られたCMCクロルヘキシジン塩(DS0.65)を5%含有する坪量50gの紙を得た。次に、この紙をイオン交換水に浸した後、乾いた濾紙ではさみ軽くプレスする。この操作を所定回数繰り返した紙に培地用寒天溶液を浸透させ雑菌を懸濁させた液を加えた後、40℃恒温槽に入れ菌を培養し繁殖状態を観察した。比較として、パルプで作った坪量50gの紙をグルコン酸クロルヘキシジン塩水溶液に含浸後乾燥し、実施例3と同量のクロルヘキシジンを含む紙を得た。この紙を実施例3と同様に処理し菌の繁殖状態を観察した。これらの結果を表3に示す。

【0018】

【表3】

10

20

30

6

洗浄回数	コロニーの発生状況	
	実施例 3	比較例 1
0	未発生	未発生
1	未発生	未発生
3	未発生	10個発生
5	未発生	多数発生
10	未発生	多数発生

【0019】

【実施例4及び比較例2】DS0.35の繊維状湿潤CMC(含水率72%)を当量の炭酸ナトリウムにて中和し、得られたCMCナトリウム塩に当量の塩化ベンゼトニウムを加え、CMCベンゼトニウム塩を得た。比較として、DS1.60のCMCベンゼトニウム塩を同様に製造した。これらのCMCベンゼトニウム塩とパルプを所定の割合で混抄して紙を作り、その重畳からCMCベンゼトニウム塩の抄紙時における溶出量を測定した。これらの結果を表4に示す。

【0020】

【表4】

混抄割合 (%)		CMCベツサルコニウム の歩留まり (%)	
CMCベツサルコニウム	パルプ	実施例 4	比較例 2
5	95	98.5	19.8
10	90	98.0	15.3
20	80	97.2	14.5
40	60	95.6	14.1

## 【0021】

【発明の効果】以上のように、本発明のシートは優れた抗菌性を持ち、水濡れなどを繰り返しても抗菌剤が溶出

せず効果が持続し、清掃用品、絆創膏などの医療用品、畳等の下敷き、壁紙などの建材用品、果実袋などの農業用紙に利用できる。